

Project 505.3080

Ontwikkeling van analysemethoden voor de bepaling van etherische oliën in karwij.

Plv. projectleider: H.J. van der Kamp

Rapport 91.34 Juli 1991

Onderzoek naar de bepaling van
het carvon- en limoneengehalte
in karwijzaad met NIRS

M.A.H. Tusveld, R. Frankhuizen en
H.J. van der Kamp

Afdeling: Algemene Chemie

DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT-DLO)

Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen

Postbus 230, 6700 AE Wageningen

Telefoon 08370 - 75400

Telex 75180 RIKIL

Telefax 08370 - 17717

Copyright 1991, DLO-Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten.
Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronvermelding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur

sectorhoofden

projectleider

afdeling Algemene Chemie (5x)

programmabeheer en informatieverzorging (2x)

circulatie

bibliotheek

EXTERN:

Dienst Landbouwkundig Onderzoek

Directie Wetenschap en Technologie

Directie Voedings- en Kwaliteitsaangelegenheden

Directie Akker- en Tuinbouw

Directie Industrie en Handel

Centrum voor Plantenveredelings- en Reproductieonderzoek, ir. H.R. Toxopeus en
dr. J.P.F.G. Helsper

Instituut voor Agrotechnologisch Onderzoek, drs. B.G. Muuse en ir. P. van Eijck

Centrum voor Agrobiologisch Onderzoek, ir. W. Meijer en dr. ir. H.J. Bouwmeester

Informatie en Kenniscentrum

Agralin

ABSTRACT

Onderzoek naar de bepaling van het carvon- en limoneengehalte in karwijzaad met NIRS

Determination of carvone and limonene in caraway by NIRS

Report 91.34

July 1991

M.A.H. Tusveld, R. Frankhuizen en H.J. van der Kamp

DLO-State Institute for Quality Control of Agricultural Products (RIKILT-DLO)

PO Box 230, 6700 AE Wageningen, The Netherlands.

6 figures, 1 table, 1 reference, 2 annexes

By using a research near infrared reflectance spectrometer (NIRSystems-6500) investigations were performed to measure the carvone and limonene content in caraway in a non-destructive way. Therefore 52 samples differing in carvone content were selected from a large group of samples. The carvone and limonene content and the sum of both (total essential oil content) were determined by a gaschromatografic method (=ref. method). By multiple linear regression (MLR) equations were elaborated for carvone, limonene and the total essential oil content in caraway using 25 samples. These calibrations were tested with the remaining 27 samples by comparing the predicted contents (by NIRS) with results obtained by the reference method.

It can be stated that with a 95% certainty the predicted carvone values by NIRS will be within $\pm 0.38\%$ of the values obtained by the reference method, the limonene values will be within $\pm 0.30\%$ and the total essential oil content will be within $\pm 0.66\%$ of the values obtained by the reference method.

Keywords: caraway, *Carum carvi* L., limonene, carvone, determination, NIRS, near infrared

()

()

INHOUD	<u>blz</u>
ABSTRACT	1
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 MONSTERMATERIAAL	8
3 METHODEN VAN ONDERZOEK	8
3.1 NIRS-calibratie	9
3.2 NIRS-toets	9
4 RESULTATEN	10
4.1 Carvon	10
4.2 Limoneen	11
4.2 Etherische olie	12
5 DISCUSSIE	13
6 CONCLUSIE	15
LITERATUUR	16
BIJLAGEN	
A GEGEVENS MONSTERS KARWIJ UIT DE CALIBRATIESET	
B GEGEVENS MONSTERS KARWIJ UIT DE TOETSSET	

()

()

SAMENVATTING

In het kader van het "Onderzoeksprogramma ter verbetering van karwij als akkerbouwgewas en ter introductie van nieuwe afzetmogelijkheden" zijn de mogelijkheden onderzocht om het carvon-, limoneen- en etherisch oliegehalte te voorspellen met NIRS. Als referentiemethode is de gaschromatografische bepaling gebruikt.

In totaal zijn 53 monsters karwijzaad met een zo groot mogelijke spreiding in carvongehalte onderzocht. Met een NIRSystems-6500 zijn nabij infrarood reflectiespectra opgenomen.

Met behulp van de helft van de monsters ($n=26$) zijn voor zowel carvon, limoneen als voor het etherisch oliegehalte (som carvon en limoneen) NIRS-ijklijnen opgesteld die op hun betrouwbaarheid zijn getoetst aan de hand van de resterende karwijmonsters ($n=27$).

Uit het onderzoek blijkt dat de gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie in karwijzaad met behulp van Nabij Infrarood Spectroscopie snel, non-destructief en betrouwbaar bepaald kunnen worden.

Van onbekende monsters karwijzaad kan het carvongehalte worden bepaald met een nauwkeurigheid (95% betrouwbaarheidsinterval) van $\pm 0.38\%$, het limoneengehalte met een nauwkeurigheid van $\pm 0.30\%$ en het etherisch oliegehalte met een nauwkeuringheid van $\pm 0.66\%$.

Hoewel de bepaling van carvon en limoneen met NIRS berust op een karakteristieke absorptie, is de bepaling niet erg specifiek. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door de overeenkomstige absorptiekarakteristieken van carvon en limoneen en anderzijds door de hoge intercorrelaties van de gehalten in het karwijzaad.

()

()

1 INLEIDING

Karwij (*Carum carvi* L.) behoort tot de familie der Umbelliferae. Karwij staat vooral in de belangstelling omdat het carvon bevat. Carvon vormt samen met limoneen het hoofdbestanddeel van de etherische oliën in karwij. Karwijzaad wordt momenteel vooral gebruikt bij de bereiding van brood, worst, kruidenazijn e.d. terwijl carvon wordt gebruikt als smaak- en geurstof bij de productie van o.a. zeep, tandpasta, parfum en kauwgum.

In Nederland wordt in het kader van het "Onderzoeksprogramma ter verbetering van karwij als akkerbouwgewas en ter introductie van nieuwe afzetmogelijkheden" door verschillende landbouwinstituten onderzoek gedaan naar karwij. Het onderzoeksprogramma heeft tot doel:

- het ontwikkelen van nieuwe afzetmogelijkheden voor karwij, waarbij o.a. gekeken wordt naar de toepasbaarheid van het carvon in de karwijolie in de agrarische sector (o.a. kiemremmingsmiddel voor aardappelen en granen, fungicide) en de farmaceutische industrie;
- het verbeteren van de concurrentiepositie van karwijprodukten op de internationale markt door verbetering van de kwaliteit en opbrengst door veredeling en door optimalisering van de teeltmethodiek.

Door het Centrum voor Plantenveredelings en Reproductieonderzoek (CPRO) is een veredelingsprogramma gestart voor karwij. Door het CPRO wordt voor de bepaling van het carvongehalte gebruik gemaakt van Nabij Infrarood Reflectie Spectroscopie (NIRS). Als referentiemethode voor de ijking van de NIRS is gebruik gemaakt van een methode waarbij het etherisch oliegehalte middels stoomdestillatie wordt bepaald. Daarna wordt in deze fractie refractometrisch het carvongehalte bepaald. Deze methode is erg tijdrovend en is slecht reproduceerbaar.

In dit kader is door het RIKILT in een eerder stadium een gaschromatografische methode voor de bepaling van carvon en limoneen ontwikkeld (J.J. van Oostrom e.a.). In het hier beschreven onderzoek worden de mogelijkheden beschreven om het carvon-, limoneen- en etherisch oliegehalte (etherisch olie = som van carvon en limoneen) te voorspellen met NIRS met als referentiemethode de op het RIKILT ontwikkelde gaschromatografische methode. In een later stadium wordt onderzocht of de opgestelde ijklijnen voor carvon, limoneen en etherische olie overgezet kunnen worden naar het NIRS-apparaat van het CPRO.

2 MONSTERMATERIAAL

Het onderzoek is uitgevoerd aan totaal 53 monsters karwijzaad, afkomstig van het CPRO. In 1990 is met behulp van de NIRS-ijklijnen van het CPRO van een groot aantal karwijzaadmonsters het carvongehalte voorspeld. Op basis van deze voorspellingen zijn 26 calibratiemonsters geselecteerd met een zo groot mogelijke spreiding in carvongehalte.

In 1991 zijn op dezelfde manier 27 toetsmonsters karwijzaad geselecteerd uit een grote groep nieuwe monsters, eveneens met een zo groot mogelijke spreiding in carvongehalte.

Door het RIKILT is van al deze monsters het carvon- en limoneengehalte gaschromatografisch bepaald volgens de methode beschreven in RIKILT- rapport 90.58 (J.J. van Oostrom e.a.).

De resultaten van de bepaling van de carvon- en limoneegehalten en de som van beide gehalten, van zowel de 26 calibratie- als de 27 toetsmonsters, zijn weergegeven in bijlage A en B.

Naast de monsters karwijzaad is tevens, ter onderbouwing van de nieuw op te stellen NIRS-ijklijnen, gebruik gemaakt van de zuivere etherische oliën, nl. (+) en (-)carvon en (+) en (-)limoneen (afkomstig van Serva en Merck).

3 METHODEN VAN ONDERZOEK

Het NIRS-onderzoek is uitgevoerd met behulp van een NIRSystems-6500. Het betreft hier een modulair opgebouwde spectrofotometer, waarmee zowel in reflectie als in transmissie gemeten kan worden over een breed golflengtegebied (400-2500 nm).

Van de zuivere etherische oliën (carvon en limoneen) zijn transmissiespectra opgenomen in een 2 mm kwarts cuvet over het golflengtegebied van 400-2500 nm, waarbij om de 2 nm de transmissie is gemeten. Als referentie is hierbij een lege cuvet gebruikt.

Voor de karwijzaadmonsters is op grond van materiaalsoort en monsterhoeveelheid gekozen voor reflectiemetingen in een roterende monstercup (benodigde hoeveelheid ca. 3 gram zaad). Hierbij wordt van het totale oppervlak van de monstercup ca. 4.5 cm² aangestraald.

Van ieder monster is in enkelvoud een NIR-spectrum opgenomen over het golflengtegebied van 1100-2500 nm, waarbij om de 2 nm de reflectie is gemeten in de log 1/R (R=reflectie) vorm. Als referentie is een keramisch schijfje gebruikt.

3.1 NIRS-calibratie

Van de calibratiemonsters zijn de gaschromatografisch bepaalde carvon- en limoneengehalten en de som van beide gehalten ingevoerd in de computer en gekoppeld aan de bijbehorende NIR-spectra.

Vervolgens zijn met behulp van meervoudige lineaire regressie analyse (MLR) correlaties berekend tussen de gaschromatografisch bepaalde gehalten en de bij de verschillende golflengten verkregen NIR-reflectiewaarden. Hierbij worden golflengten geselecteerd en calibratiefactoren berekend die in combinatie de hoogste meervoudige correlatiecoëfficiënt (R) en de kleinste standaardafwijking van de verschillen (RMSC= Root Mean Square error of Calibration) geven, tussen de gaschromatografisch bepaalde gehalten en de met NIRS berekende gehalten.

Er zijn zowel correlatieberekeningen uitgevoerd aan de ruwe spectra als aan de 1^o en 2^o afgeleide spectra (Bij afgeleide spectra wordt er gecorrigeerd voor eventuele absorptieverschillen veroorzaakt door deeltjesgrootte). Tevens is er bij de afgeleide spectra gerekend met verschillende segment- en gapgroottes.

Voor zowel carvon-, limoneen- als het totaal etherisch oliegehalte zijn dus meerdere ijklijnen opgesteld, die uiteindelijk met behulp van de toetsset op hun betrouwbaarheid worden getoetst.

3.2 NIRS-toets

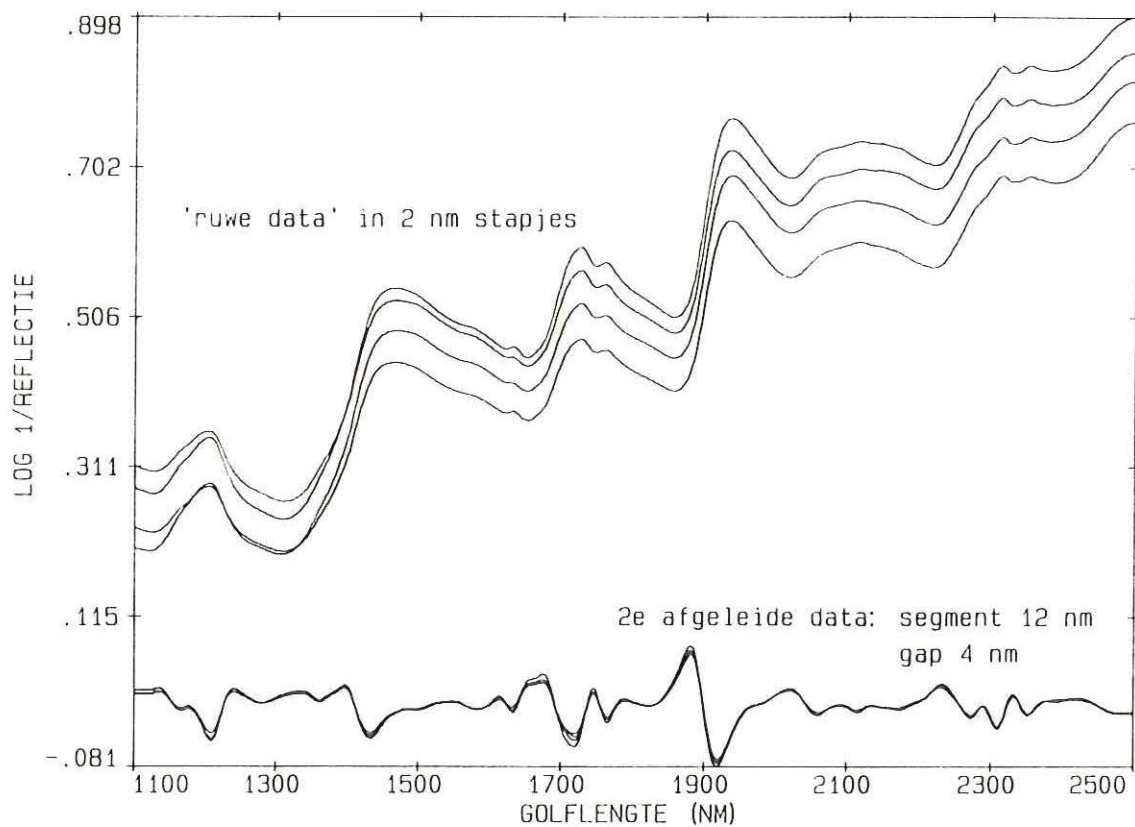
De bij de calibratie opgestelde NIRS-ijklijnen voor carvon-, limoneen- en het etherisch oliegehalte, zijn op hun betrouwbaarheid getoetst aan de hand van een toetsset met onbekende monsters.

De standaardafwijking tussen de NIRS-voorspellingen en de gaschromatografisch bepaalde gehalten van de toetsmonsters, RMSP= Root Mean Square error of Prediction, is een maat voor de nauwkeurigheid van de ijklijn. Indien de RMSP overeenkomt met de RMSC én indien de intercept en slope van de regressielijn van de voorspellingen die van de ijklijn (intercept = 0 en slope = 1) benaderen, wordt de ijklijn betrouwbaar geacht.

4 RESULTATEN

De ruwe nabij infrarood reflectiespectra en de 2^e afgeleide spectra van enkele monsters karwijzaad zijn weergegeven in figuur 1.

De grote verschillen in basislijnhoogte bij de ruwe spectra worden voornamelijk veroorzaakt door verschillen in deeltjesgrootte; kleinere zaadjes geven een hoger absorptieniveau dan grotere zaadjes. Door het omzetten van de ruwe spectra in 2^e afgeleide spectra wordt hiervoor grotendeels gecorrigeerd.



Figuur 1: NIR-spectra van enkele monsters karwijzaad, met bovenaan de ruwe spectra en onderaan de 2^e afgeleide spectra.

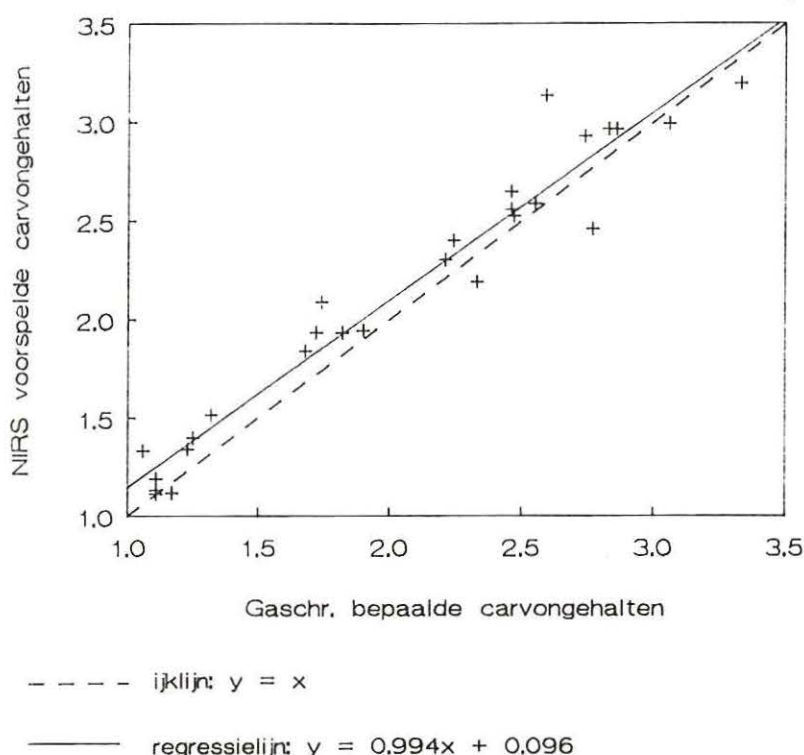
4.1 Carvon

Van de opgestelde NIRS-ijklijnen voor de bepaling van het carvongehalte in karwijzaad bleek één ijklijn zeer betrouwbaar in de toets. Het betreft hier een 2e afgeleide ijklijn (segment 12 nm / gap 4 nm) gebaseerd op 2 golflengten, nl. 1626 en 1736 nm.

Voor deze ijklijn werd een correlatiecoëfficiënt R berekend van 0.95 met een RMSC van 0.17%.

De range voor carvon bedroeg 1.13 - 3.24%, voor $n=25$ (één monster bleek bij alle calibratieberekeningen voor zowel carvon, limoneen als het totaal etherisch oliegehalte een uitbijter).

Bij de voorspelling van het carvongehalte van de monsters uit de toetsset werd een RMSP berekend van 0.19%. Voor de regressielijn op basis van de voorspellingen is slechts sprake van een zeer gering interceptverschil (0.096), terwijl ook de slope praktisch overeenkomt met die van de ijklijn (0.994). Zie figuur 2.



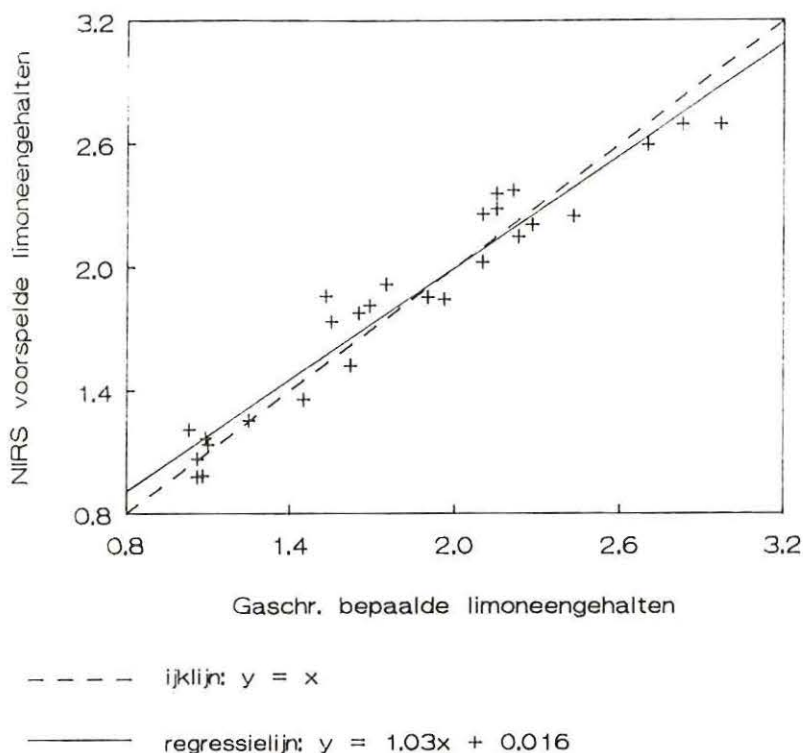
Figuur 2: Carvongehalten van de toetsmonsters voorspeld met NIRS uitgezet tegen de gaschromatografisch bepaalde gehalten (RMSP=0.19%).

4.2 Limoneen

De opgestelde ijklijnen voor de bepaling van het limoneengehalte zijn getoetst op hun betrouwbaarheid en ook hier bleek een tweede afgeleide ijklijn (met segment 12 nm en gap 4 nm) de gehalten het best te voorspellen. Betreffende ijklijn is gebaseerd op één golflengte, nl. 1632 nm, waarbij een R werd berekend van -0.95 en een RMSC van 0.14% op een range van 0.99 - 2.47% (voor $n=25$).

Voor de voorspelling van de limoneengehalten van de monsters uit de toetsset werd een RMSP berekend van 0.15%.

Ook hier geldt dat de regressielijn op basis van de NIRS-voorspellingen zeer goed overeenkomt met de ijklijn, intercept = 0.016 en slope = 1.03 (zie figuur 3).

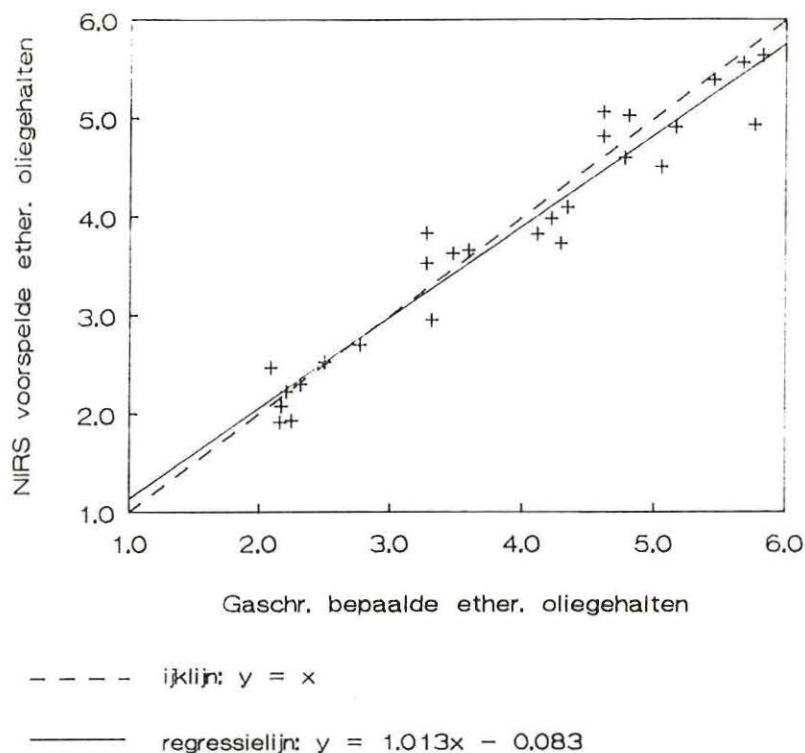


Figuur 3: Limoneengehalten van de toetsmonsters voorspeld met NIRS uitgezet tegen de gaschromatografisch bepaalde limoneengehalten (RMSP= 0.15%).

4.3 Etherisch oliegehalte

Ook voor het etherisch oliegehalte, ofwel de som van het carvon- en het limoneengehalte, zijn meerdere ijklijnen opgesteld. Bij toetsing van deze ijklijnen met behulp van de 27 toetsmonsters bleek eveneens een 2e afgeleide (segment 12 nm / gap 4 nm) ijklijn met één golflengte, nl. 1636 nm, de gehalten van de onbekende monsters het betrouwbaarst te voorspellen. Voor deze ijklijn werd een lineaire correlatiecoëfficiënt berekend van -0.97 met daarbij een RMSC van 0.27%, op een range van 2.12 - 5.63% (n=25).

Bij de voorspelling van de toetsmonsters werd een RMSP berekend van 0.33%. Figuur 4 toont de voorspelling van de monsters uit de toetsset uitgezet tegen de gaschromatografisch bepaalde etherische oliegehalten. Er is sprake van een gering interceptverschil (-0.083) en een gering slopeverschil (1.013).

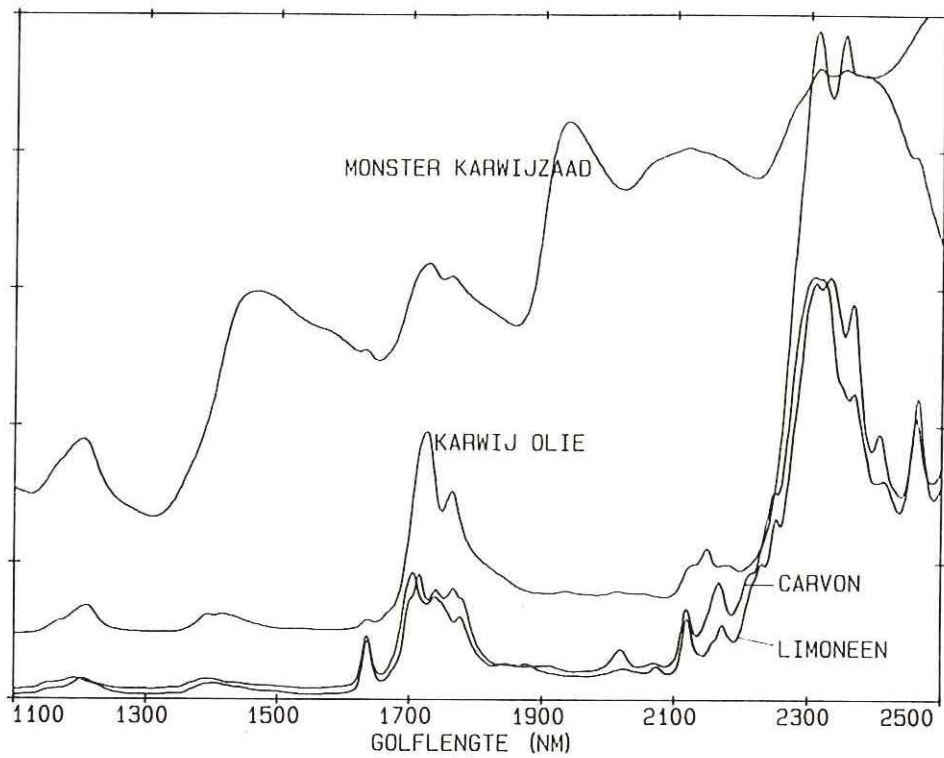


Figuur 4: Totaal etherisch oliegehalten (som van carvon- en limoneengehalten) van 27 toetsmonsters karwijzaad voorspeld met NIRS uitgezet tegen de gaschromatografisch bepaalde gehalten (RMSP = 0.33%).

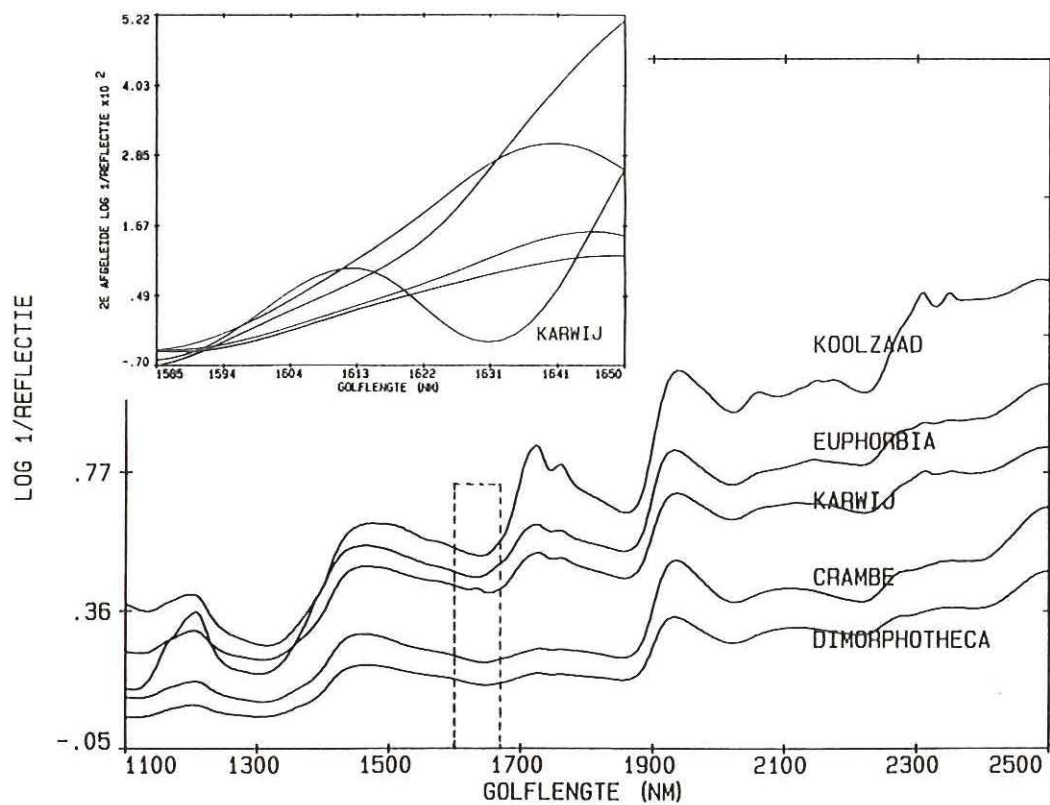
5 DISCUSSIE

Er worden hoge correlaties berekend tussen de gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie van monsters karwijzaad en de NIR-reflectiewaarden bij slechts één golflengte. Voor alle 3 parameters bevindt deze golflengte zich tussen 1626 en 1636 nm (bij 2e afgeleide data). Bekijken we de absorptiespectra van zuiver carvon en limoneen dan blijkt dat beide stoffen o.a. in het golflengtegebied van 1620-1640 een karakteristieke absorptiepiek hebben. Deze absorptiepiek is tevens terug te vinden in het spectrum van karwijolie en in het spectrum van karwijzaad (zie fig. 5).

Indien we het spectrum van een monster karwijzaad vergelijken met de spectra van enkele andere zaden (koolzaad, euphorbia, crambe en dimorphotheca), waarvan bekend is dat ze geen etherische olie bevatten, dan blijkt dat genoemde absorptiepiek in deze zaden ontbreekt. Dit wordt vooral duidelijk in de 2^e afgeleide spectra waar alleen bij karwij bij 1632 nm een voor etherische olie karakteristieke absorptie zichtbaar is (zie figuur 6).



Figuur 5. NIR-spectra van carvon, limoneen, karwijolie en karwijzaad.



Figuur 6. NIR ruwe data spectra en een gedeelte van de 2^e afgeleide spectra (uitvergroet) van verschillende typen zaad.

Uit figuur 5 blijkt dat de nabij infrarood spectra van de zuivere etherische oliën (carvon en limoneen) slechts weinig karakteristieke absorptieverschillen vertonen. Bovendien veroorzaakt olie in het algemeen sterke absorptie rond de 1740 en 2340 nm, waardoor informatie van carvon en limoneen in dit golflengtegebied grotendeels wordt ondergesneewd.

Om deze reden wordt voor zowel carvon-, limoneen- als etherisch oliegehalte een golflengte geselecteerd binnen het eerder genoemde golflengtegebied (1620-1640 nm).

Daarnaast zijn de verschillende gehalten van de 52 monsters karwijzaad erg hoog aan elkaar gecorreleerd (zie tabel 1).

Tabel 1. Intercorrelaties van de gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie in 52 monsters karwijzaad.

	carvon	limoneen	eth.olie
carvon	1.00	0.90	0.98
limoneen	-	1.00	0.97
eth.olie	-	-	1.00

6 CONCLUSIE

De gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie (som van carvon en limoneen) in karwijzaad kunnen met behulp van Nabij Infrarood Spectroscopie snel en zonder monstervoorbereiding betrouwbaar bepaald worden.

Bij de voorspelling van het carvongehalte van de monsters uit de toetsset (n=27) werd een RMSP (Root Mean Square error of Prediction) berekend van 0.19%. Dit betekent dat het carvongehalte van onbekende monsters karwijzaad kan worden voorspeld met een nauwkeurigheid (95% betrouwbaarheidsinterval) van $\pm 0.38\%$.

Bij de voorspelling van het limoneengehalte van de 27 toetsmonsters werd een RMSP berekend van 0.15%, hetgeen betekent dat voor onbekende monsters het gehalte aan limoneen kan worden voorspeld met een nauwkeurigheid van $\pm 0.30\%$ (95% betrouwbaarheidsinterval).

Voor de voorspelling van het etherisch oliegehalte van de 27 toetsmonsters werd een RMSP berekend van 0.33%, zodat hierbij geldt dat het etherisch oliegehalte van onbekende monsters voorspeld kan worden met een nauwkeurigheid (95% betrouwbaarheidsinterval) van $\pm 0.66\%$.

Hoewel de bepaling van carvon en limoneen met NIRS berust op een karakteristieke absorptie is de bepaling niet erg specifiek. Dit wordt enerzijds veroorzaakt door overeenkomstige absorptiekenmerken van carvon en limoneen en anderzijds door de hoge intercorrelaties van beide gehalten in het karwijzaad.

LITERATUUR

Oostrom, J.J. van en H.J. van der Kamp

Ontwikkeling van een gaschromatografische methode voor de bepaling van carvon en limoneen in karwij.

Rapport 90.58, RIKILT, Wageningen (1990)

GEGEVENS MONSTERS KARWIJ UIT DE CALIBRATIESET

Gegevens monsters uit de calibratieset met de gaschromatografisch gevonden gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie in %.

RIKILT nr.	CPO nr.	Monstergegevens	CARVON	LIMO- NEEN	ETHER. OLIE
52731	1	Bleija	2,34	1,64	3,99
52732	2	Mansholt's karwij	1,57	1,49	3,05
52733	3	Volhouden (Gr)	2,37	2,10	4,47
52734	4	Silvia (Gr)	1,74	1,17	2,91
52735	5	Estland (Gr)	2,34	2,33	4,67
52736	6	Polen I (Gr)	2,04	1,90	3,94
52737	7	Polen II (Gr)	2,24	2,47	4,71
52738	8	Polen III (Gr)	2,16	1,83	3,99
52739	9	Eenjarig mengsel CPO	1,33	1,14	2,48
52740	10	4x CPO '89	2,85	2,00	4,84
52741	11	4x CPO '88	2,86	1,95	4,80
52742	12	F3 zaad '89 (zg tweejarig)	2,30	1,90	4,20
52743	13	F3 zaad '89 (zg eenjarig)	2,30	2,14	4,43
52744	14	Deens eenjarig Randwijk '89	1,13	0,99	2,12
52745	15	Deens eenjarig O. Fl. '89	1,72	1,54	3,26
52746	16	Pools eenjarig Randwijk '89	1,44	1,39	2,83
52747	17	Pools eenjarig O. Fl. '89	1,88	1,64	3,52
52748	18	Egyptisch eenjarig Randwijk '89	1,40	1,41	2,81
52749	19	Egyptisch eenjarig O. Fl. '89	1,40	1,36	2,77
52750	20	Hongaars eenjarig Randwijk '89	1,49	1,36	2,85
52751	21	Hongaars eenjarig O. Fl. '89	1,70	1,51	3,21
52752	22	OLDambter oogst '87	2,31	2,01	4,32
52753	23	OLDambter '89 E.O. laag	2,02	1,83	3,85
52754	24	OLDambter '89 E.O. hoog	2,85	2,41	5,26
52755	25	OLDambter '89 E.O. hoog	3,24	2,39	5,63
52756	26	OLDambter '89 E.O. hoog	2,48	2,45	4,92

GEGEVENS MONSTERS KARWIJ UIT DE TOETSSET

Gegevens monsters karwij uit de toetsset met de gaschromatografisch gevonden gehalten aan carvon, limoneen en etherische olie in %.

RIKILT nr.	CPO nr.	Monstergegevens	CARVON	LIMO- NEEN	ETHER. OLIE
51365	1	Bleija	2,77	2,28	5,05
51366	2	SVP 4x	2,55	2,23	4,77
51367	3	Mansholt's karwij	2,86	2,97	5,82
51368	4	Oldambter	2,74	2,70	5,45
51369	5	Volhouden (Gr)	2,83	2,83	5,67
51370	6	Hongarije Groenbroek '90	1,68	1,62	3,31
51371	7	F3 zaad sel. wintert. '90	2,47	1,75	4,22
51372	8	Zomerkarwij Bosken Gr. '90	1,23	1,09	2,32
51373	9	Zomer + onkr.zaad Bosken Gr. '90	1,17	1,08	2,25
51374	10	SVP 4x select. mengsel	3,33	2,43	5,76
51375	11	SVP 4x select. planten 22	3,06	2,10	5,16
51376	12	Oldambter landras Hamsten '90	2,59	2,21	4,80
51377	13	DDR O.Fl. '90	2,33	1,96	4,29
51378	14	USSR O.Fl. '90	2,24	2,10	4,34
51379	15	CSSR O.Fl. '90	2,21	1,90	4,11
51380	16	Zomerkarwij Randwijk zwad 10 kg	1,11	1,06	2,17
51381	17	Zomerkarwij Randwijk zwad 5 kg	1,06	1,03	2,09
51382	18	Zomerkarwij Randwijk stam 10 kg	1,11	1,06	2,16
51383	19	Zomerkarwij Randwijk stam 5 kg	1,11	1,10	2,21
51384	20	Zomerkarwij O.Fl. zwad 11.6 kg	1,82	1,65	3,47
51385	21	Zomerkarwij O.Fl. zwad 5.8 kg	1,74	1,53	3,27
51386	22	Zomerkarwij O.Fl. stam 11.6 kg	1,90	1,69	3,59
51387	23	Zomerkarwij O.Fl. stam 5.8 kg	1,72	1,55	3,27
51388	24	Zomerkarwij De Born Stam	1,25	1,25	2,50
51389	25	F4 zaad eenj sel Broekemah zwad	2,46	2,15	4,61
51390	26	F4 zaad eenj sel Broekemah stam	2,46	2,15	4,61
51391	27	F4 zaad eenj sel De Born zg tweej.	1,32	1,45	2,77